

کار آئی فن آوری اکسیداسیون پیشرفته ازن و هیدروکسیل در تجزیه متیل - ترشیاری - بوتیل اتر (MTBE)

مهربان صادقی*، علیرضا مصداقی نیا**، احمد باد کوبی***، رامین نبی زاده†، اردلان سلیمانان††

چکیده:

زمینه و هدف: فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بعنوان روش های سریع و موثر برای تصفیه دامنه وسیعی از آلاینده های آلی مقاوم به اثبات رسیده است. هدف از این تحقیق آزمایش استفاده از O_3 در ترکیب با یونهای هیدروکسیل (pH بالا) بعنوان تسریع کننده واکنش ها برای تجزیه MTBE در فاضلاب های صنعتی و آبهای آلوده به آن بود.

روش مطالعه: در این مطالعه که از نوع نیمه تجربی می باشد: اثر O_3 در ترکیب با یونهای هیدروکسیل (pH بالا) بعنوان تسریع کننده واکنش هایی که منجر به تولید رادیکال های هیدروکسیل می شوند برای تجزیه متیل - ترشیاری - بوتیل اتر (MTBE) در فاز مائی مورد آزمایش قرار گرفت. تمامی واکنش ها در داخل یک راکتور ستونی حبابی نیمه پیوسته نسبت به جریان ازن و پیوسته نسبت به MTBE رخ داد. در این تحقیق اثر pH و زمان واکنش و میزان ازن مورد نیاز برای رسیدن به تجزیه کامل MTBE در غلظت ثابتی از ازن و در پنج pH مختلف (۱۰، ۱۰/۵، ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۲) به مدت ۱۰۰ دقیقه برای هر pH مورد آزمایش قرار گرفت.

نتایج: آزمایش نشان داد که pH=۱۱/۵، نسبت $[MTBE] = 0.60 \text{ v/mM}$ [Intermediates] بود که در مقایسه با نزدیکترین نسبت بعد از آن (مربوط به pH=۱۱) به میزان ۲۰٪ بیشتر است. کمترین زمان و ازن مورد نیاز برای تجزیه ۹۰٪ هر مول از MTBE که به ترتیب معادل ۷۰ دقیقه و ۵/۳ مول بود در pH=۱۱/۵ رخ داد. آزمایشات انجام شده برای تعیین میزان MTBE حذف شده به سبب فراربت به هوا نشان داد که این میزان در مدت ۱۰۰ دقیقه در pH های مختلف ۱۹/۵-۱۱٪ بود. آزمایشات نشان داد که در سطح خطای ۵٪ هیچگونه رابطه معنی داری بین میزان MTBE حذف شده از محیط بدلیل فراربت به هوا و pH محیط در محدوده pH های ۱۰-۱۲ وجود ندارد.

نتیجه گیری: MTBE یک ترکیب سنتزی است که حتی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نسبتا در مقابل تجزیه از خود مقاومت نشان می دهد ولی با ادامه اکسیداسیون به طور کامل قابل تجزیه است. بهترین pH برای تجزیه MTBE به وسیله واکنش های رادیکال ۱۱/۵ است.

واژه های کلیدی: ترشیاری بوتیل فرمات، ترشیاری بوتیل الکل، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فن آوریهای اکسیداسیون پیشرفته، متیل-ترشیاری-بوتیل اتر، واکنش های رادیکال ازن.

*عضو هیات علمی گروه بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد و دانشجوی دکترا در رشته مهندسی بهداشت محیط دانشگاه تربیت

مدرس: شهرکرد - رحمتیه - دانشکده پزشکی - گروه بهداشت - تلفن: ۰۳۸۱-۳۳۳۵۶۵۴ Email: Sadeghi.mehraban@gmail.com

(مؤلف مسئول)، **عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات محیط زیست - دانشگاه تهران

***عضو هیئت علمی گروه بهداشت - دانشگاه تربیت مدرس. †عضو هیئت علمی گروه بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی تهران،

†† کارشناس بهداشت حرفه ای - دانشگاه تربیت مدرس.

مقدمه:

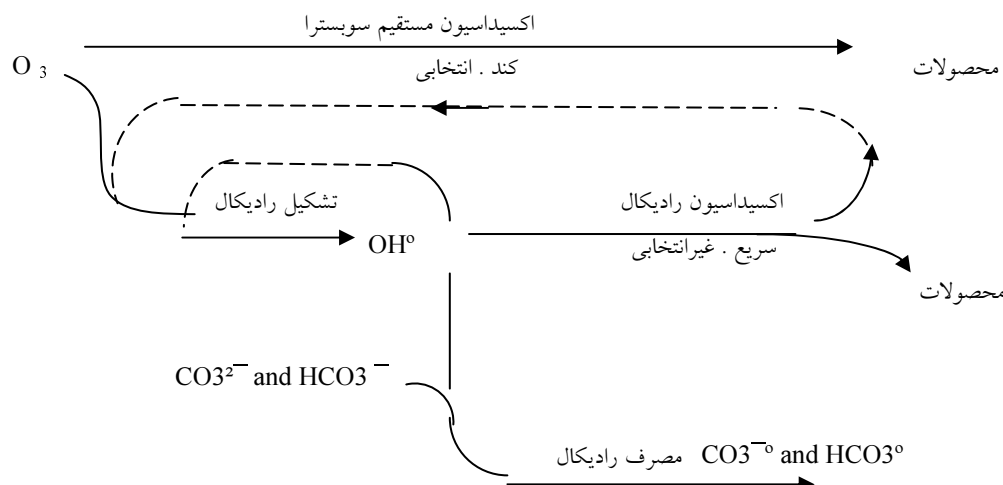
متیل - ترشیاری - بوتیل اتر یک ترکیب شیمیایی سنتزی است که بعنوان MTBE شناخته می شود (۱۰). MTBE مایعی بدون رنگ، قابل اشتعال، همراه با بوی شدید است و در مقادیر بسیار زیادی از ایزوبوتیل (محصولی زائد در فرآیندهای پالایشگاه)، تولید می شود (۴). متیل - ترشیاری - بوتیل اتر ارسال ۱۹۹۰ تاکنون بعنوان افزودنی بنزین برای کاهش کربن آلی فرار منتشره از وسایل نقلیه موتوری استفاده می شود (۱۴). منابع بالقوه آلاینده، که سبب آلودگی آبهای آشامیدنی به MTBE باشد، نشت از طریق مخازن ذخیره سازی زیر زمینی، قایق های موتوری و فاضلاب پالایشگاه ها و ترمینال های مسافربری و شستشوی تانکرهای حمل سوخت می باشند (۱۷).

MTBE نسبت به هر دو تجزیه های میکربی هوازی و بی هوازی مقاوم است (۱۴). Huls، در سال ۱۹۹۱ اظهار نمود که مولکول MTBE بخاطر شاخه کربنی و نیاز به آنزیم های خاص که سبب تجزیه سریع و مؤثر آن شوند، نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم می باشد. مقاومت MTBE برای حذف آن در محیط هم به خصوصیات فیزیکی - شیمیایی آن (یعنی جذب سطحی پائین بر روی مواد آلی و حلالیت بالای آن در آب) و هم به ساختمان مولکولی آن مربوط می شود (به نحوی که هم دارای باند اتر بوده و هم دارای ممانعت فضایی بالایی می باشد) (۶).

MTBE بطور ضعیفی بر روی کربن فعال دانه ای (GAC) جذب سطحی می شود. بعلاوه، بدلیل فرار پائین آن، حذف به کمک هوا (Air stripping) فرآیند مؤثری برای حذف آن از آب نیست بدین ترتیب به این فرآیند به عنوان یک گزینه تصفیه توجهی نشده (۱۵) و در نتیجه، روش های

تخریبی فیزیکی - شیمیایی گزینه های رایج تری برای تصفیه آبهای آلوده به MTBE می باشند. گروهی از فرآیندهای اکسیداسیون جدید، تحت عنوان فن آوریهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Technologies=AOTs) برای اصلاح کیفیت آبهای حاوی مواد آلی مقاوم به تجزیه بسیار رایج شده اند (۵).

فرآیندهای تصفیه ای که OH^\bullet را به عنوان اکسید کننده اولیه استفاده می کنند به عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes=AOPs) شناخته می شوند (۷،۱). اینگونه فرآیندها بعنوان روش های سریع و مؤثر برای تصفیه دامنه وسیعی از آلایندهای آلی به اثبات رسیده اند. AOTs دارای ویژگی عمومی تولید رادیکالهای هیدروکسیل (OH^\bullet) می باشند. این گونه رادیکال ها بسیار ناپایدارند و دارای قدرت اکسیداسیونی بالایی (1.9 e V) می باشند. در نتیجه، آنها بطور غیر انتخابی به مولکول های آلی موجود در آب حمله کرده و مسیرهای اکسیداسیونی را ایجاد می کنند که منجر به معدنی سازی کامل آلایندهای آلی اصلی می شود. در یک مطالعه که توسط Chang و Young در سال ۲۰۰۰ انجام گرفت، از اشعه UV و پراکسید هیدروژن برای حذف MTBE استفاده شد که راندمانی معادل ۹۹/۹۹ درصد بعد از دو ساعت واکنش در شرایط انتخابی گزارش شد. Barreto و همکاران در سال ۱۹۹۵ و Kang Hoffman در سال ۱۹۹۸ به ترتیب کاتالیز نوری TiO_2 و تجزیه صوتی را بعنوان فن آوریهای اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه MTBE استفاده کردند. اینگونه مطالعات عمدتاً بر روی پرده برداری از مسیرهای واکنش متمرکز شدند و همگی تولید محصولات میانی مشابهی در طول فرآیند



تصویر شماره ۱: مسیرهای واکنش ازن

خود کاتالیتیکی ازن در بین می باشد، رادیکال هیدروکسیل (OH°) نسبت به ازن با سرعت واکنش بیشتری (ثابت سرعت بین 10^8 – $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) با ترکیبات آلی واکنش می دهند (۲). چهار نوع AOPs مورد مطالعه قرار گرفته اند، که شامل: ازن در مقادیر pH متغیر (O_3 -pH)، ازن همراه با پراکسید هیدروژن (O_3 - H_2O_2)، ازن همراه با اشعه ماوراء بنفش (O_3 -UV)، و پراکسید هیدروژن همراه با اشعه ماوراء بنفش (H_2O_2 -UV) می باشند (۱۳).

هدف از این پژوهش آزمایش استفاده از ازن و یونهای هیدروکسیل (pH بالا) در تجزیه MTBE در فاضلاب های صنعتی و آبهای آلوده به آن بود.

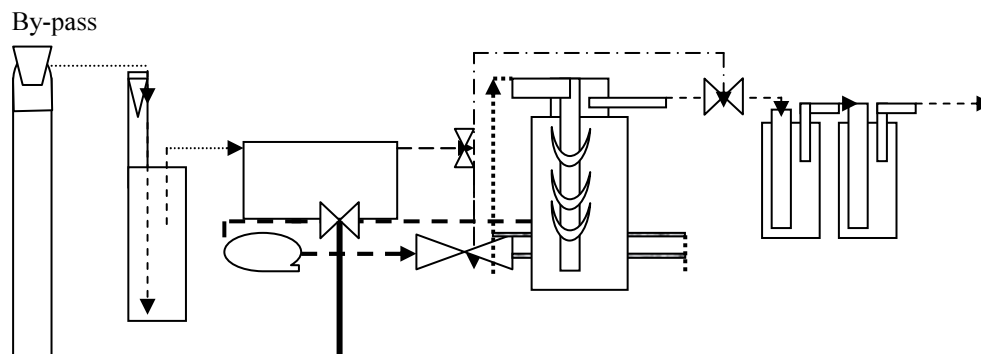
مواد و روشها:

این مطالعه از نوع نیمه تجربی بوده که ازن برای تجزیه مولکول متیل ترشیاری- بوتیل اتر در یک راکتور ستونی حبابی بکار گرفته شد (تصویر شماره ۲). در این تحقیق اثر pH، زمان واکنش و میزان ازن مورد نیاز برای رسیدن به تجزیه کامل MTBE در محدوده غلظت 298 – 323 mg/l مورد سنجش قرار گرفته است.

تجزیه را گزارش کردند. ترشیاری- بوتیل فرمات (TBF)، ترشیاری- بوتیل الکل (TBA)، استن و متیل استن از جمله مهم ترین محصولات میانی تجزیه بودند (۷).

در حالی که ازن یک اکسید کننده نسبتاً انتخابی قوی می باشد، رادیکال هیدروکسیل یک اکسید کننده بسیار قوی تر و غیر انتخابی است که سرعت واکنش آن اغلب ۹ برابر نسبت به ازن برای یک ترکیب آلی مشابه بیشتر است (۱۸،۳). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن، تشکیل رادیکال های هیدروکسیل در یک چرخه خود تجزیه ای را می دهد که بوسیله یون هیدروکسید (pH بالا)، H_2O_2 و یا UV تسريع می شود (۱۱،۱۲،۱۳). واکنش های ازن را می توان به دو نوع تقسیم نمود: واکنش های مستقیم ازناسیون و واکنش های تشکیل رادیکال آزاد (تصویر شماره ۱) (۱۶). واکنش های مستقیم ازن، در مقایسه با واکنش های رادیکال آزاد، ازن مولکولی را درگیر واکنش می کنند، شدیداً انتخابی بوده، و نسبتاً کند (با ثابت های سرعتی معادل 10^1 – $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) می باشند (۱۹،۸).

بر عکس در واکنش های رادیکال آزاد که تجزیه



- ۱- سیلندر اکسیژن، ۲- اندازه گیری جریان هوا، ۳- ستون سیلیکاژل،
 ۴- ژنراتور ازن، ۵- انژکتور تزریق، ۶- پمپ پرستالتیک؛ ۷- محل
 نمونه برداری، ۸- راکتور شیمیایی، ۹- بهم زن مکانیکی، ۱۰- ستون
 کاربیلیت، ۱۱- محلول یدور پتاسیم، ۱۲- شیر سه راهی

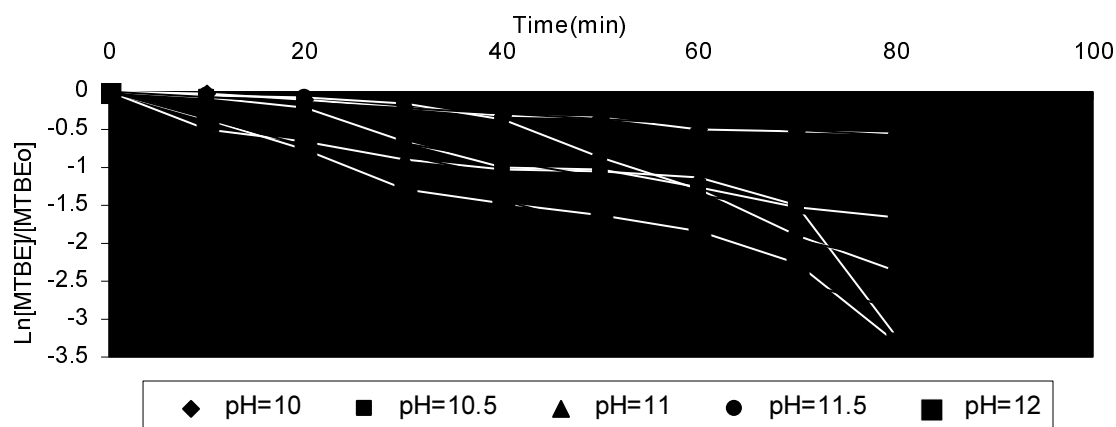
تصویر شماره ۲: شماتیک پایلوت اکسیداسیون پیشرفته ازن و هیدروکسیل

جلوگیری از فراریت هر ترکیبی از طریق سطح نمونه ها از ایجاد هر گونه فضای خالی در بالای حجم نمونه ها جلوگیری شد. مقدار کل حجم نمونه های گرفته شده از راکتور کمتر از ۱۱۳ ml بود که خطای کوچکی ($< 8\%$) را بدلیل تغییرات حجم ($d v / d t$) در طول واکنش باعث شد.

قبل از شروع هر مرحله آزمایش، ژنراتور ازن از لحاظ تولید ازن کالیبره شد. به منظور اندازه گیری غلظت ازن در فاز گاز از روش جذب در یدید پتاسیم و متعاقب آن یدومتری استفاده شد (۱۹، ۱۶۸). غلظت ازن در گاز ورودی به راکتور، میزان جریان گاز ورودی و فشار آن به ترتیب در حد 7 mgL^{-1} ، 1 LitM^{-1} و $1/5 \text{ Kg Cm}^{-2}$ تثبیت شد.

pH با استفاده از pH متر Orion و الکتروود $T^{\circ}\text{C}/\text{pH}$ و غلظت MTBE و محصولات میانی با استفاده از سیستم کروماتوگراف گازی (PHILIPS PU 4410 gas chromatograph شرکت PHILIPS) با ستون SE30 مجهز به FID اندازه گیری شد. MTBE

جریان ازن از طریق یک خرطوم خلاء شیشه ای در خط مجهز به شیر یکطرفه (شیشه ونتوری) به مایع در گردش که در تمام طول واکنش بوسیله یک دستگاه پمپ پرستالتیک با ظرفیت ۰/۱۵ لیتر در دقیقه در چرخش قرار می گرفت، تزریق و پس از عبور از بهم زن استاتیکی با جریان کاملاً اغتشاشی از طریق سه افشانک شیشه ای متخلخل در راکتور شیشه ای نیمه - پیوسته که دارای محلول مائی ۱/۵ لیتر با درجه حرارت ثابت 25°C بود، وارد شد. برای جلوگیری از هر گونه واکنش بین ازن و سایر مواد، کلیه مسیرهای عبور ازن و مایع ازن زنی شده از جنس شیشه و سیلیکون ساخته شد (تصویر شماره ۲). هر مرحله در مدت ۱۰۰ دقیقه بطول انجامید و نمونه ها برای اندازه گیری pH، غلظت MTBE و محصولات میانی هر ۱۰ دقیقه در ظروف شیشه ای با درب تفلون و به حجم ۲/۵ میلی لیتر برداشت شد. قبل از نمونه برداری به تمامی ظروف نمونه برداری یک قطر $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، یک نرمال جهت خنثی کردن ازن باقیمانده افزوده شد. بمنظور



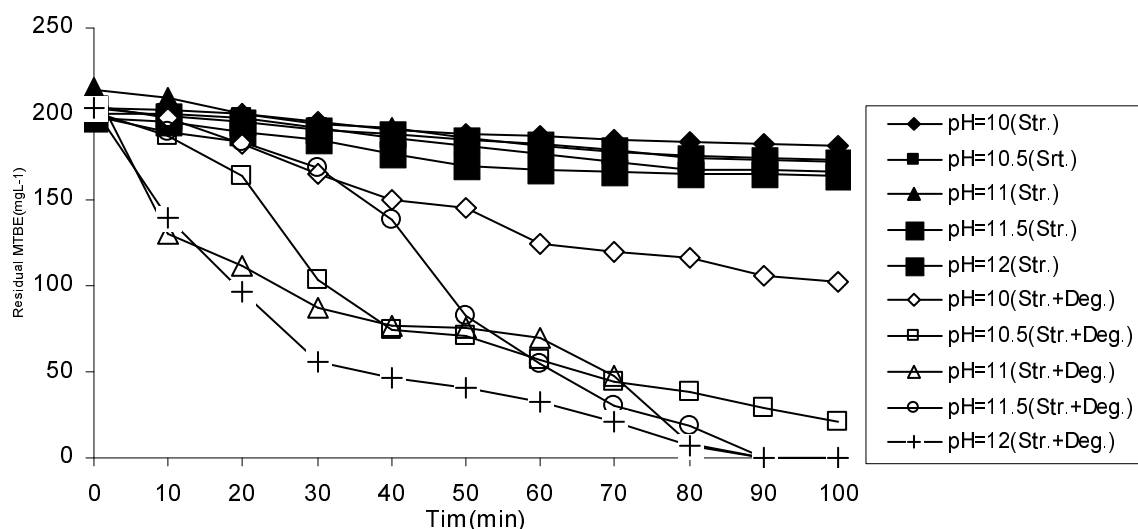
نمودار شماره ۱: منحنی های تخریب MTBE به وسیله ازناسیون نسبت به زمان واکنش، $7 \pm 2 \text{ mgL}^{-1}$ ، $5 \pm 0.5^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 10-12$

هیدروکسیل متمرکز شد. بر این اساس، مراحل ازناسیون در pH بالای ۱۱ انجام گرفت و جهت ارزیابی میزان انتقال ازن به مخلوط مائی، میزان ازن خروجی از راکتور که در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه توسط محلول ۲٪ یدید پتاسیم جذب و با تیوسولفات سدیم از نرمال تیترا شد، بعنوان شاخص استفاده شد.

برای آزمایشات تجزیه MTBE، ازناسیون در پنج

خروجی از راکتور در اثر فراریت به هوا با استفاده از ستون کربن فعال (GAC) جذب و ازن اضافی در گاز خروجی از راکتور با استفاده از کاتالیست کاریولیت (Carulite Catalyst) تخریب شد.

تلاش های اولیه برای راه اندازی پایلوت بمنظور کاهش میزان فراریت، MTBE، افزایش انتقال O_3 به فاز مایع و یافتن pH ایده آل برای تولید رادیکالهای



نمودار شماره ۲: منحنی های حذف MTBE به وسیله فراریت به هوا و تجزیه + فراریت به هوا، $7 \pm 0.5 \text{ mgL}^{-1}$ ، $5 \pm 0.5^\circ \text{C}$ و $\text{QO}_2 = 1 \text{ litM}^{-1}$

در مقابل pH، که پس از زمان ۷۰ دقیقه از شروع واکنش ها، زمان به حداکثر رسیدن محصولات میانی در ۸۰ درصد از شرایط آزمون را نشان می دهد. مقادیر صفر، ۰/۱۵، ۰/۴۹، ۰/۶ و ۰/۲۷ را به ترتیب برای pH های ۱۰، ۱۰/۵، ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۲ نشان داد.

آزمایشات برای تعیین اثر پخش و ازناسیون روی میزان حذف MTBE از آب انجام شد. نتایج در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است.

منحنی های موجود در نمودارهای شماره ۳ و ۴ تغییرات، pH و [Intermediates] تشکیل شده را نسبت به زمان واکنش برای pH های مختلف منعکس می کند.

بحث:

نتایج حاصل از تجزیه MTBE در pH های مختلف نشان می دهد که غلظت محصولات تجزیه در pH=۱۱/۵ بیشتر از pH های دیگر است.

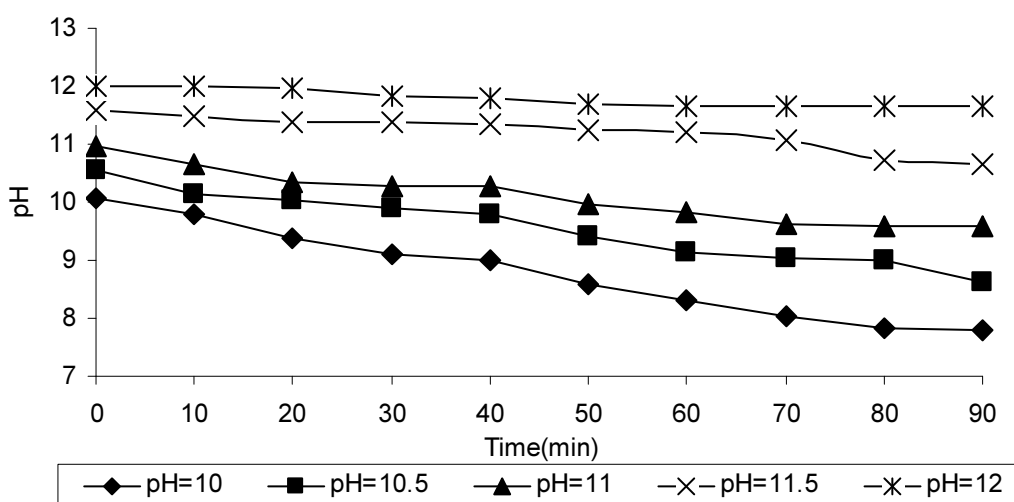
در واقع حدود ۱۶-۸ درصد از MTBE بعد از ۶۰ دقیقه بواسطه فراریت به هوا از محیط مائی خارج شد. بخش MTBE اکسید شده و یا حذف شده بواسطه هوا

pH مختلف (۱۰، ۱۰/۵، ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۲) در طول زمان ۱۰۰ دقیقه برای هر pH انجام گرفت. هر آزمایش در دو مرحله تکرار گردید. با حفظ کلیه مشخصات مشابه در یک مرحله از آن بجای ازن از اکسیژن استفاده شد و غلظت MTBE باقیمانده در مخلوط مائی در هر pH بطور مداوم پایش شد.

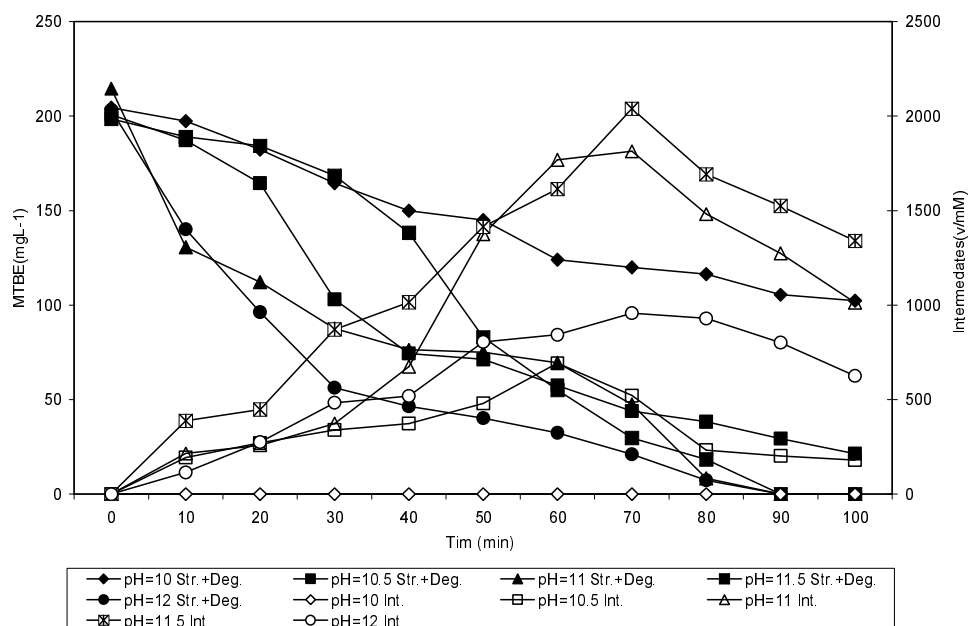
MTBE (>۹۹/۹٪)، یدور پتاسیم، تیوسولفات سدیم، هیدروکسید سدیم و سایر ترکیبات مورد استفاده با درجه آزمایشگاهی از شرکت Merck تهیه گردید. ازن از اکسیژن در یک ژنراتور ازن مدل OZN5R ساخت مشترک ایران (شرکت شکوفان توسعه) و ایتالیا تولید شد. اکسیژن مورد نیاز بوسیله شرکت سبلان شمالی تامین شد.

نتایج:

منحنی های $\ln [MTBE] / [MTBE]^0$ در مقابل زمان برای pH های مختلف در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است که در آن غلظت های اولیه MTBE (۳/۳۸-۳/۶۶mM) در غلظت ثابت 7 mg L^{-1} ، ازن تغییر کرده است. نسبت، $[MTBE]^0 / [Intermediates]$



نمودار شماره ۳: اثر تخریب MTBE به وسیله رادیکال هیدروکسیل روی pH مخلوط مائی $[O_3] = 7 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$ و $T = 25 \pm 0.5^\circ \text{C}$



نمودار شماره ۴: پروفیل زمانی تخریب MTBE به وسیله ازناسیون و تولید محصولات میانی حاصل از تجزیه
 $T=25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ و $[\text{O}_3] = 7 \pm 0.2 \text{ mgL}^{-1}$

محصولات میانی بین زمانهای ۸۰-۵۰ دقیقه (غالباً در ۷۰ دقیقه) پس از شروع واکنش ها مشاهده شد. بر اساس واکنش های انجام شده، زمان مورد نیاز برای اکسیداسیون ۹۰ درصد، MTBE بواسطه رادیکال های تشکیل شده وقتی غلظت و pH اولیه به ترتیب ۳/۳۸ mM و ۱۱/۵ است برابر ۷۰ دقیقه می باشد در حالی که در این زمان وقتی $\text{pH}=10$ و $[\text{MTBE}]^0 = 3/48 \text{ mM}$ باشد، میزان اکسیداسیون به ۴۱ درصد کاهش یافت. این نتایج نشان می دهند که در $\text{pH}=11/5$ احتمالاً غلظت OH° افزایش یافته و واکنش های اکسیداسیون سریع می شوند.

تسریع در سرعت های تجزیه برای چندین ترکیب آلی بوسیله واکنش های غیر مستقیم ازن قبلاً مورد تحقیق قرار گرفته است (۱۴، ۱۲، ۱۱، ۱۰). بر همین اساس نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می دهد که برای اکسیداسیون ۹۰ درصد از هر مول MTBE طی

همراه با ازناسیون در همان زمان به حدود ۸۴-۴۰ درصد افزایش یافت. به عبارت دیگر، غلظت MTBE کاهش یافته بعد از ۶۰ دقیقه ازناسیون در حضور یونهای هیدروکسیل به حدود ۵-۶ برابر افزایش یافت و همزمان با آن تولید محصولات واسط حاصل از تجزیه MTBE افزایش می یابد. دلیل عمده آن غالب بودن تخریب MTBE بوسیله واکنش با رادیکال های هیدروکسیل می باشد.

نتایج نشان می دهند که با تولید رادیکال ها و شروع واکنش ها بین OH° و MTBE، pH محیط کاهش یافته که مؤید تولید محصولات اسیدی می باشد. همانطور که یافته ها نشان می دهد در $\text{pH}=10$ هیچگونه محصول میانی قابل اندازه گیری مشاهده نشد و محصولات میانی تشکیل شده که کاهش pH را نیز باعث شده سریعاً از محیط ناپدید شدند. نتایج نشان می دهند که بیشترین غلظت

۱۹/۵-۱۱ درصد بود. البته آزمایشات نشان داد که در سطح خطای ۵ درصد هیچگونه رابطه معنی داری بین میزان MTBE حذف شده از محیط بدلیل فراریت به هوا و pH محیط در محدوده pH های ۱۰-۱۲ وجود ندارد.

تشکر و قدردانی:

بدینوسیله از اساتید محترم جناب آقای دکتر مرتضوی، دکتر خوانین، دکتر اصیلیان و دکتر رضایی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند تشکر و قدردانی می گردد.

واکنش های رادیکال ازن و $pH=11/5$ ، $5/3$ مول ازن نیاز است. در حالی که Velleitner و همکاران، واکنش MTBE و ازن را در آب مورد تحقیق قرار دادند و آنها گزارش کردند که $5/5$ مول ازن به ازای هر مول MTBE برای ۸۰ درصد تخریب آن نیاز است (۱۱). Barreto و همکاران، MTBE را بطور فتوکاتالیتیکی تجزیه کردند و دریافتند که سرعت تجزیه نسبت به واکنش های مستقیم بین MTBE و ازن بطور معنی داری سریع تر است (۱۲). نتایج نشان می دهند که میزان حذف MTBE از محیط مائی بواسطه فراریت به هوا در شرایط آزمایش

References:

1. Burbano A.; Dionysiou D.; Suldan M.; Richardson T. Chemical destruction of MTBE using Fenton's reagent: effect of ferrous iron/hydrogen peroxide ratio. Water Sci Technol, 47(9): 165-71, 2003.
2. Bruno L.; David AR.; Deoreh RB. Ozone in water treatment, application and engineering. United States of American, 90-117, 1991.
3. Craig DA.; Patricia AS.; Neal DS. Oxidation and biodegradability enhancement of 1, 4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone. Environ Sci Technol, 28: 1812-18, 1994.
4. Dewitt CO. Dose California needs MTBE. 1997, available from: URL: <http://www.sen.ca.gov/ftp/sen/SOR/ARCH/VE/ENVIRON/98MTBE.HTM>.
5. Dyksen JE.; Ford R.; Raman K.; Schaefer JK.; et al. In-line Ozone and hydrogen peroxide treatment for removal of organic chemicals. American Water Works Research Foundation (AWWARF): Denver CO, 1992.
6. Franois A.; Mathis H.; Godefroy D.; Piveean P.; et al. Biodegradation of methyl tert-butyl ether and other fuel oxygenates by a new strain, myco bacterium aus-troa frcanum IFP 2012. Appl Environ Microbiol, 68(6): 2754-62, 2002.
7. Farhataziz PC.; Ross AB. Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. U.S. department of commerce: Washington DC, 1977.
8. Gilbert G.; William JC.; Rip GR.; Gilbert EP. Disinfectant residual measurement methods. American public Health Association. 233-334, 1987.
9. Greenberg AE.; Clesceri LS.; Eaton AD. Standard methods for examination of water and wastewater. American Public Health Association, 2(4): 5-10, 1992.
10. Hods IA.; Verstuyft AW. Selecting analytical methods for determination of oxygenates in Environmental Samples and Gasoline. 2001; Available from: URL:<http://www.epd.engr.ise.du/uttu/ut14n5.pdf>.

11. Hoigne J.; Bader H. The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res*, 10: 377, 1976.
12. Hoigne J.; Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. *Water Res*, 17: 73, 1983.
13. Hoigne J.; Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. *Water Res*, 17: 185, 1983.
14. Joon WK.; Michael RH. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. *Environ Sci Technol*, 32: 3194-99, 1998.
15. Mackay D.; Shia WY.; Ma KC. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals Vol 3. Lewis Publishers: Chelsea MI, 123-25, 1993.
16. Marco EA.; Kevin MR.; John SL.; Laurent M.; et al. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot scale evaluations. *J AWWA*, 80(3): 64-72, 1988.
17. OEHHA. Public health goal for methyl tertiary butyl ether (MTBE) in drinking water. 1998, available from: URL: http://www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/mtbe_f.pdf.
18. Peyton GR.; Glaze WH. Mechanism of photolytic ozonation in photochemistry of environmental aquatic systems. ACS Symposium Series 327, ACS: Washington DC, 76-88, 1986.
19. William HG.; Joon WK. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. *J AWWA*, 80(3): 57-63, 1988.

